

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003753

International filing date: 04 March 2005 (04.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-086630
Filing date: 24 March 2004 (24.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 4 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 6 6 3 0

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

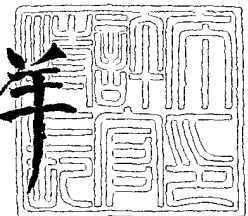
J P 2 0 0 4 - 0 8 6 6 3 0

出 願 人
Applicant(s): 日 立 化 成 工 業 株 式 有 限 公 司

2 0 0 5 年 4 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 16001140
【提出日】 平成16年 3月24日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 5/24
B32B 15/08
C08G 73/10

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 下
館事業所内
【氏名】 竹内 一雅

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 下
館事業所内
【氏名】 増田 克之

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 下
館事業所内
【氏名】 柳田 真

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 下
館事業所内
【氏名】 山口 真樹

【特許出願人】
【識別番号】 000004455
【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社
【代表者】 長瀬 寧次
【電話番号】 03-5381-2403
【連絡先】 知的財産室

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010043
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

樹脂組成物を、厚みが $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の繊維基材に含浸してなるプリプレグであって、樹脂組成物が、(a) ポリアミドイミド樹脂と、(b) 熱硬化性樹脂と、(c) ヒンダードフェノール系酸化防止剤又は硫黄有機化合物系酸化防止剤と、を含む樹脂組成物であるプリプレグ。

【請求項 2】

繊維基材がガラスクロスである請求項 1 に記載のプリプレグ。

【請求項 3】

(c) ヒンダードフェノール系酸化防止剤又は硫黄有機化合物系酸化防止剤が、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートの群から選ばれる酸化防止剤である請求項 1 又は 2 に記載のプリプレグ。

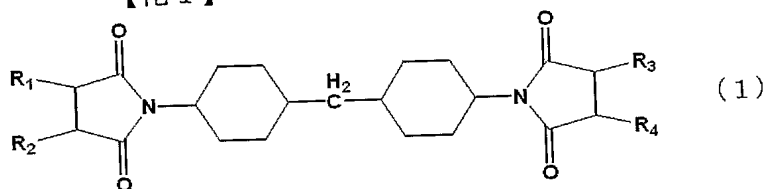
【請求項 4】

(a) ポリアミドイミド樹脂が、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂である請求項 1 乃至 3 いずれかに記載のプリプレグ。

【請求項 5】

(a) ポリアミドイミド樹脂が、一般式 (1) の構造を含むポリアミドイミド樹脂である請求項 1 乃至 4 いずれかに記載のプリプレグ。

【化 1】

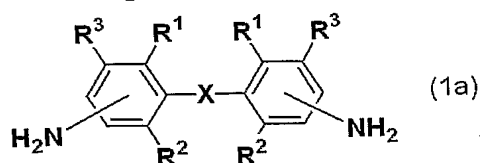


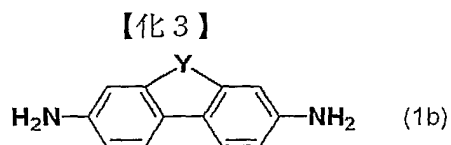
(一般式 (1) の R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれ、ポリアミドイミド樹脂を構成する環状構造もしくは鎖状構造の一部の炭素原子を示す。)

【請求項 6】

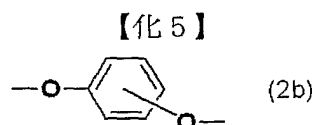
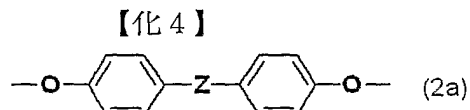
(a) ポリアミドイミド樹脂が、一般式 (1a) または (1b) で表される芳香族環を 2 個以上有するジアミン及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応させて得られるジイミドジカルボン酸を含む混合物とジイソシアネート化合物を反応させて得られるポリアミドイミド樹脂であり、かつ (b) 熱硬化性樹脂が、2 個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂である請求項 1 乃至 4 いずれかに記載のプリプレグ。

【化 2】





(式中、Xは炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数1～3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基、単結合又は下記一般式(2a)又は(2b)で表される2価の基、Yは炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数1～3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立もしくは同一で水素原子、水酸基、メトキシ基、メチル基、ハロゲン化メチル基を示す。



但し、Zは、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数1～3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基又は単結合である。)

【請求項 7】

請求項1乃至6いずれかに記載のプリプレグを所定枚数重ね、その片側または両側に金属箔を配置し、加熱加圧してなる金属箔張積層板。

【請求項 8】

請求項7に記載の金属箔張積層板を回路加工して得られる印刷回路板。

【書類名】明細書

【発明の名称】プリプレグ、金属箔張積層板及びこれらを使用した印刷回路板

【技術分野】

【0001】

本発明はプリプレグ及びこれを用いた金属箔張積層板、印刷回路板に関する。

【背景技術】

【0002】

プリント配線板用積層板は、電気絶縁性樹脂組成物をマトリックスとするプリプレグを所定枚数重ね、加熱加圧して一体化したものである。プリント回路をサブトラクティブ法により形成する場合には、金属張積層板が用いられる。この金属張積層板は、プリプレグの表面（片面又は両面）に銅箔などの金属箔を重ねて加熱加圧することにより製造される。電気絶縁性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂などのような熱硬化性樹脂が汎用され、フッ素樹脂やポリフェニレンエーテル樹脂などのような熱可塑性樹脂が用いられることもある。

【0003】

一方、パーソナルコンピュータや携帯電話等の情報端末機器の普及に伴ってこれらに搭載される印刷回路板は小型化、高密度化が進んでいる。その実装形態はピン挿入型から表面実装型へさらにはプラスチック基板を使用したBGA（ボールグリッドアレイ）に代表されるエリアアレイ型へと進んでいる。BGAのようなベアチップを直接実装する基板ではチップと基板の接続は、熱超音波圧着によるワイヤボンディングで行うのが一般的である。このため、ベアチップを実装する基板は150℃以上の高温にさらされることになり、電気絶縁性樹脂にはある程度の耐熱性が必要となる。

【0004】

また、環境問題の観点からはんだの鉛フリー化が進み、はんだの熔融温度が高温化しており、基板にはより高い耐熱性が要求されるとともに、材料にもハロゲンフリーの要求が高まり臭素系難燃剤の使用が難しくなっている。さらに一度実装したチップを外す、いわゆるリペア性も要求される場合があるが、これにはチップ実装時と同程度の熱がかけられるため、基板にはその後、再度チップ実装が施されることになりさらに熱処理が加わることになる。これに伴いリペア性の要求される基板では高温でのサイクル的な耐熱衝撃性も要求され、従来の絶縁性樹脂系では繊維基材と樹脂の間で剥離を起こす場合がある。

【0005】

耐熱衝撃性、耐リフロー性、耐クラック性に優れ微細配線形成性を向上するために繊維基材にポリアミドイミドを必須成分とする樹脂組成物を含浸したプリプレグが提案されている（例えば特許文献1を参照）。また配線の高密度化に伴い印刷配線板では、金属のマイグレーションによる絶縁性の低下が起きやすくなりいわゆる耐電食性の要求も厳しくなっている。エポキシ樹脂を使用したプリプレグでは酸化防止剤の添加による耐電食性の向上が提案されている（例えば特許文献2を参照）。

【0006】

さらに電子機器の小型化、高性能化に伴い限られた空間に部品実装を施された印刷回路板を収納することが必要となってきた。これには複数の印刷回路板を多段に配し相互をワイヤーハーネスやフレキシブル配線板によって接続する方法がとられている。また、ポリイミドをベースとするフレキシブル基板と従来のリジッド基板を多層化したリジッド・フレックス基板が用いられている。

【特許文献1】特開2003-55486号公報

【特許文献2】特開平3-43413号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記従来技術の問題点を解消し、金属箔や繊維基材との接着性に優れ、耐熱性に優れた可とう性の高い樹脂を薄い繊維基材に含浸することで、金属マイグレーション

が起こりにくく耐電食性に優れ、また寸法安定性、難燃性、耐熱性に優れ、印刷回路板としたときに折り曲げ可能で電子機器の筐体内に高密度に収納可能な印刷回路板及び該印刷回路板を与えるプリプレグ及び金属箔張積層板を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、次のものに関する。

(1) 樹脂組成物を、厚みが5～100 μ mの繊維基材に含浸してなるプリプレグであって、樹脂組成物が、(a) ポリアミドイミド樹脂と、(b) 熱硬化性樹脂と、(c) ヒンダードフェノール系酸化防止剤又は硫黄有機化合物系酸化防止剤と、を含む樹脂組成物であるプリプレグ。

(2) 繊維基材が、ガラスクロスである(1)に記載のプリプレグ。

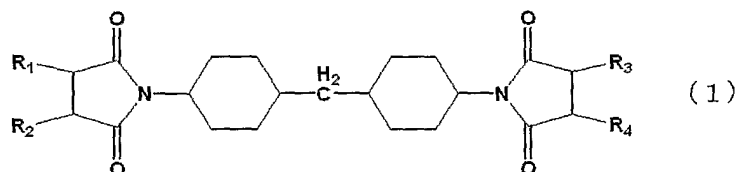
(3) (c) ヒンダードフェノール系酸化防止剤又は硫黄有機化合物系酸化防止剤が、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニルプロピオネート)メタン、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートの群から選ばれる酸化防止剤である(1)又は(2)に記載のプリプレグ。

(4) (a) ポリアミドイミド樹脂が、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂である(1)乃至(3)いずれかに記載のプリプレグ。

(5) (a) ポリアミドイミド樹脂が、一般式(1)の構造を含むポリアミドイミド樹脂である(1)乃至(4)いずれかに記載のプリプレグ。

【0009】

【化1】

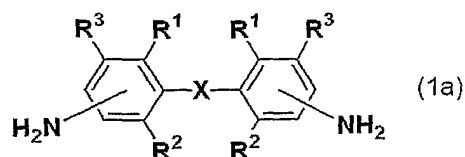


(一般式(1)の R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれ、ポリアミドイミド樹脂を構成する環状構造もしくは鎖状構造の一部の炭素原子を示す。)

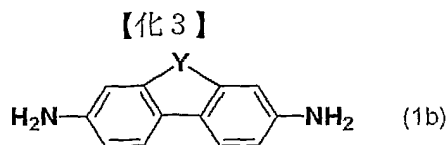
(6) (a) ポリアミドイミド樹脂が、一般式(1a)または(1b)で表される芳香族環を2個以上有するジアミン及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応させて得られるジイミドジカルボン酸を含む混合物とジイソシアネート化合物を反応させて得られるポリアミドイミド樹脂であり、かつ(b) 熱硬化性樹脂が、2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂である(1)乃至(4)いずれかに記載のプリプレグ。

【0010】

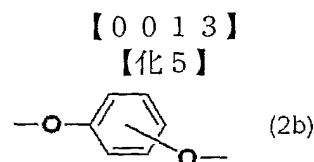
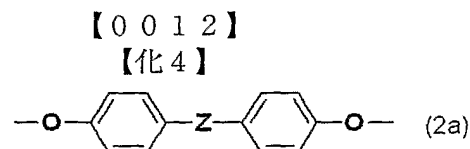
【化2】



【0011】



(式中、Xは炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数1～3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基、単結合又は下記一般式(2a)又は(2b)で表される2価の基、Yは炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数1～3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立もしくは同一で水素原子、水酸基、メトキシ基、メチル基、ハロゲン化メチル基を示す。



但し、Zは、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数1～3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基又は単結合である。)

(7) (1)乃至(6)いずれかに記載のプリプレグを所定枚数重ね、その片側または両側に金属箔を配置し、加熱加圧してなる金属箔張積層板。

(8) (7)に記載の金属箔張積層板を回路加工して得られる印刷回路板。

【発明の効果】

【0014】

本発明におけるプリプレグで得られる金属箔張積層板及び印刷回路板は、任意に折り曲げ可能であり、ハロゲンフリーで難燃性を示し、寸法安定性、耐熱性に優れる。また金属マイグレーションが起こりにくく耐電食性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明のプリプレグは、樹脂組成物を、厚みが5～100 μm の繊維基材に含浸してなるプリプレグであって、前記樹脂組成物が、(a)ポリアミドイミド樹脂と、(b)熱硬化性樹脂と、(c)ヒンダードフェノール系酸化防止剤又は硫黄有機化合物系酸化防止剤と、を含む樹脂組成物である。

【0016】

本発明における(a)ポリアミドイミド樹脂は、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂であることが好ましい。また本発明における(a)ポリアミドイミド樹脂は、前記一般式(1)で示される構造を有するポリアミドイミド樹脂であることが好ましい。

【0017】

また本発明で用いる(a)ポリアミドイミド樹脂は、芳香族環を2個以上有するジアミン(芳香族ジアミン)及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応させて得られるジイミドジカルボン酸を含む混合物と芳香族ジイソシアネートを反応させて得ることが好ましい。また前記一般式(1)で示される構造を有するポリアミドイミド樹脂は、例えば、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、芳香族環を2個以上有するジアミン(芳香族ジアミン)及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応

させて得られるジイミドジカルボン酸を含む混合物と芳香族ジイソシアネートを反応させて得ることができる。4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとしては、新日本理化学株式会社製の商品名ワンダミンなどが例示できる。

【0018】

シロキサン構造を樹脂中に持ったシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の合成は、芳香族環を2個以上有するジアミンaとシロキサンジアミンbの混合比率が、 $a/b=99.9/0.1 \sim 0/100$ (モル比) であると好ましく、 $a/b=95/5 \sim 30/70$ であると更に好ましく、 $a/b=90/10 \sim 40/60$ であるとより一層好ましい。シロキサンジアミンbの混合比率が多くなるとTgが低下する傾向にある。また、少なくなるとプリプレグを作製する場合に樹脂中に残存するワニス溶剂量が多くなる傾向がある。

【0019】

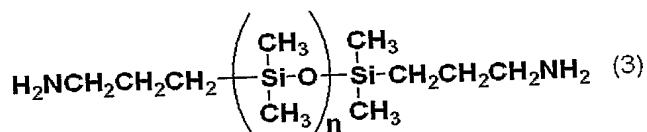
芳香族ジアミンとしては、例えば2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジアミン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル-4, 4'-ジアミン、2, 6, 2', 6'-テトラメチル-4, 4'-ジアミン、5, 5'-ジメチル-2, 2'-スルフォニル-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、3, 3'-ジヒドロキシビフェニル-4, 4'-ジアミン、(4, 4'-ジアミノ)ジフェニルエーテル、(4, 4'-ジアミノ)ジフェニルスルホン、(4, 4'-ジアミノ)ベンゾフェノン、(3, 3'-ジアミノ)ベンゾフェノン、(4, 4'-ジアミノ)ジフェニルメタン、(4, 4'-ジアミノ)ジフェニルエーテル、(3, 3'-ジアミノ)ジフェニルエーテル等が例示できる。

【0020】

本発明で使用するシロキサンジアミンとしては、以下一般式(3)~(6)のものが挙げられる。

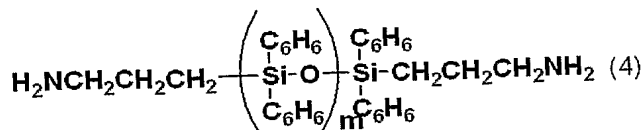
【0021】

【化6】



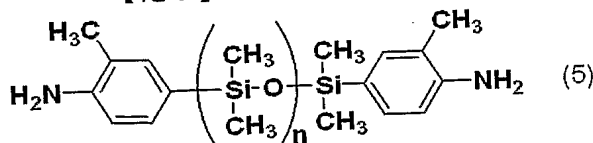
【0022】

【化7】



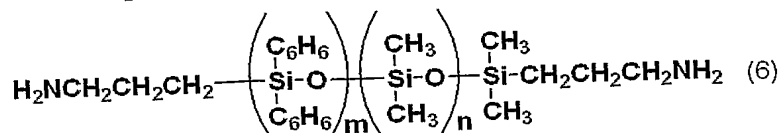
【0023】

【化8】



【0024】

【化9】



【0025】

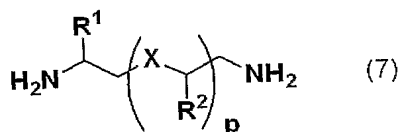
なお、上記一般式(3)で表されるシロキサンジアミンとしては、X-22-161A S (アミン当量450)、X-22-161A (アミン当量840)、X-22-161B (アミン当量1500) (以上、信越化学工業株式会社製商品名)、BY16-853 (アミン当量650)、BY16-853B (アミン当量2200)、(以上、東レダウコーニングシリコン株式会社製商品名)等が例示できる。上記一般式(6)で表されるシロキサンジアミンとしては、X-22-9409 (アミン当量700)、X-22-1660B-3 (アミン当量2200) (以上、信越化学工業株式会社製商品名)等が例示できる。

【0026】

前記のジアミン以外に、脂肪族ジアミン類を併用してもよく、例えば脂肪族ジアミン類としては、下記一般式(7)で表される化合物を用いることができる。

【0027】

【化10】



(但し、式中Xはメチレン基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基又は単結合、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、アルキル基、フェニル基または置換フェニル基を示し、pは1~50の整数を示す。)

【0028】

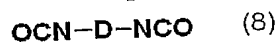
R^1 及び R^2 の具体例としては、水素原子、炭素数が1~3のアルキル基、フェニル基、置換フェニル基が好ましく、フェニル基に結合していてもよい置換基としては、炭素数1~3のアルキル基、ハロゲン原子等が例示できる。脂肪族ジアミンは、低弾性率及び高Tgの両立の観点から、上記一般式(7)におけるXがエーテル基であることが好ましい。このような脂肪族ジアミンとしては、ジェファーマミンD-400 (アミン当量400)、ジェファーマミンD-2000 (アミン当量1000) 以上、サンテクノケミカル社製商品名等が例示できる。

【0029】

本発明の(a)ポリアミドイミド樹脂の製造に用いられるジイソシアネート化合物としては、下記一般式(8)で表される化合物が挙げられる。

【0030】

【化11】



【0031】

上記一般式(8)中、Dは少なくとも1つの芳香環を有する2価の有機基、又は、2価の脂肪族炭化水素基であり、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ で表される基、トリレン基、ナフチレン基、ヘキサメチレン基、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン基及びイソホロン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの基であることが好ましい。

【0032】

上記一般式(8)で表されるジイソシアネート化合物としては、脂肪族ジイソシアネート又は芳香族ジイソシアネートを用いることができるが、芳香族ジイソシアネートを用いることが好ましく、両者を併用することが特に好ましい。

【0033】

芳香族ジイソシアネートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ナフトレン-1, 5-ジイソシアネート、2, 4-トリレンジアミン等が例示でき、MDIを用いることが特に好ましい。芳香族ジイソシアネートとしてMDIを用いることにより、得られる (a) ポリアミドイミド樹脂の可撓性を向上させることができる。

【0034】

脂肪族ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が例示できる。

【0035】

芳香族ジイソシアネート及び脂肪族ジイソシアネートを併用する場合は、脂肪族ジイソシアネートを芳香族ジイソシアネートに対して5~10モル%程度添加することが好ましく、かかる併用により、得られる (a) ポリアミドイミド樹脂の耐熱性を更に向上させることができる。

【0036】

本発明で用いる (b) 熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ビスマレイミド樹脂、トリアジン-ビスマレイミド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられ、(a) ポリアミドイミド樹脂100重量部に対し、(b) 熱硬化性樹脂1~200重量部を用いることが好ましく、特にシロキサン変性ポリイミド樹脂100重量部に対し、(b) 熱硬化性樹脂1~200重量部を用いることがより好ましい。本発明では、シロキサン変性ポリイミド樹脂中のアミド基と反応し得る有機基を有する熱硬化性樹脂が好ましく、グリシジル基を有するエポキシ樹脂が好ましい。本発明では、シロキサン変性ポリイミド樹脂100重量部に対し、熱硬化性樹脂1~200重量部を用いることが好ましいが、1重量部未満では、耐溶剤性に劣り、また200重量部を超えると未反応の熱硬化性樹脂によりT_gが低下し耐熱性が不十分となったり、可撓性が低下するため好ましくない。そのためシロキサン変性ポリイミド樹脂100重量部に対し、熱硬化性樹脂3~100重量部がより好ましく、更に10~60重量部が特に好ましい。

【0037】

エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ノボラック型フェノール樹脂、オルトクレゾールノボラック型フェノール樹脂等の多価フェノール又は1, 4-ブタンジオール等の多価アルコールとエピクロロヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテル、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の多塩基酸とエピクロロヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエステル、アミン、アミド又は複素環式窒素塩基を有する化合物のN-グリシジル誘導体、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0038】

本発明において、熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いることにより、本発明のプリプレグは、180℃以下の温度での硬化が可能になる。また、シロキサン変性ポリイミド樹脂のアミド基に対して反応して熱的、機械的、電気的特性を向上させるため、2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂とその硬化剤、2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂とその硬化促進剤または2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂と硬化剤、硬化促進剤を用いることがより好ましい。またグリシジル基は多いほどよく、3個以上であればさらに好ましい。グリシジル基の数により、配合量が異なり、グリシジル基が多いほど配合量が少なくてもよい。

【0039】

エポキシ樹脂の硬化剤、硬化促進剤は、エポキシ樹脂と反応するもの、または、硬化を促進させるものであれば制限なく、例えば、アミン類、イミダゾール類、多官能フェノール類、酸無水物類等が使用できる。アミン類として、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタン、グアニル尿素等が使用でき、多官能フェノール類としては、ヒドロキノン、

レゾルシノール、ビスフェノール A 及びこれらのハロゲン化合物、さらにホルムアルデヒドとの縮合物であるノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂などが使用でき、酸無水物類としては、無水フタル酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、メチルハイミック酸等が使用できる。硬化促進剤としては、イミダゾール類としてアルキル基置換イミダゾール、ベンゾイミダゾール等が使用できる。

【0040】

これらの硬化剤または硬化促進剤の必要な量は、アミン類の場合は、アミンの活性水素の当量と、エポキシ樹脂のエポキシ当量がほぼ等しくなる量が好ましい。硬化促進剤である、イミダゾールの場合は、単純に活性水素との当量比とならず、経験的にエポキシ樹脂 100 重量部に対して、0.001~10 重量部必要となる。多官能フェノール類や酸無水物類の場合、エポキシ樹脂 1 当量に対して、フェノール性水酸基やカルボキシル基 0.6~1.2 当量必要である。これらの硬化剤または硬化促進剤の量は、少なければ未硬化のエポキシ樹脂が残り、Tg（ガラス転移温度）が低くなり、多すぎると、未反応の硬化剤及び硬化促進剤が残り、絶縁性が低下する。なおエポキシ樹脂のエポキシ当量は、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のアミド基とも反応することも考慮に入れることが好ましい。

【0041】

(c) 酸化防止剤は、ヒンダードフェノール系酸化防止剤または硫黄有機化合物系酸化防止剤のうち何れか 1 つ以上を用いるが、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を用いると、ドリル加工性などの他の特性を低下させることなく、電気絶縁特性を向上させることができる。

【0042】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノールなどのモノフェノール系や 2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などのビスフェノール系及び 1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどの高分子型フェノール系がある。また硫黄有機化合物系酸化防止剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどがある。(c) 酸化防止剤は、前記の酸化防止剤の群から 1 つ以上選ばれることが好ましく、また何種類かを併用してもよい。また (c) 酸化防止剤の配合量は、(b) 熱硬化性樹脂 100 重量部に対して、0.1~20 重量部が好ましく、特にエポキシ樹脂 100 重量部に対し、(c) 酸化防止剤 0.1~20 重量部を用いることがより好ましい。0.1 重量部未満では絶縁特性の向上はみられず、20 重量部を超えると逆に絶縁特性は低下する傾向を示す。

【0043】

本発明では難燃性の向上を目的にリン含有フィラーを、本発明の樹脂組成物に添加してもかまわない。リン含有フィラーとしては OP930（クラリアント社製商品名、リン含有量 23.5 重量%）、HCA-HQ（三光株式会社製商品名、リン含有量 9.6 重量%）、ポリリン酸メラミン PMP-100（リン含有量 13.8 重量%）PMP-200（リン含有量 9.3 重量%）PMP-300（リン含有量 9.8 重量%）以上日産化学株式会社製商品名等が挙げられる。リン含有フィラーの添加量は多ければより難燃性が向上するが、同時に基材の可とう性が低くなり印刷回路板としたときの耐熱性が低下する。この場合樹脂組成物に配合するリン含有フィラーの量は、樹脂組成物の樹脂固形分のリン含有量が 0.1~5 重量%になるのが好ましく、例えばリン含有フィラーのリン含有量を考慮し、決定される。また、樹脂組成物の樹脂固形分のリン含有量は、2~4 重量%がより好ましい。

【0044】

本発明では、プリプレグ用樹脂組成物を有機溶媒中で混合、溶解、分散して得られるワニスに繊維基材に含浸、乾燥してプリプレグを作製することができる。このような有機溶媒としては、溶解性が得られるものであれば制限するものでなく、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、スルホラン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

【0045】

プリプレグを得るための樹脂組成物は、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂100重量部と(b)熱硬化性樹脂1~200重量部とを含む樹脂組成物であることが好ましく、これによりワニス溶剤の揮発速度が速く、熱硬化性樹脂の硬化反応を促進しない150℃以下の低温でも残存溶剤分を5重量%以下にすることが可能であり、繊維基材及び銅箔との密着性の良好な金属箔張積層板等を得ることができる。これは耐熱性の高いポリアミドイミド樹脂をシロキサン変性しているためであり、残存溶剤分を少なくすることができるため銅箔との積層工程において溶剤揮発によるフクレの発生を防止したり、はんだ耐熱性に優れたものとすることができる。

【0046】

樹脂組成物のワニスを繊維基材に含浸、乾燥させて、プリプレグを製造する。繊維基材としては、金属箔張り積層板や多層印刷回路板を製造する際に用いられるものであれば特に制限されないが、通常織布や不織布等の繊維基材が用いられる。繊維基材の材質としては、ガラス、アルミナ、アスベスト、ボロン、シリカアルミナガラス、シリカガラス、チタノ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコニア等の無機繊維やアラミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルフォン、カーボン、セルロース等の有機繊維等及びこれらの混抄系があり、特にガラス繊維の織布が好ましく用いられる。本発明のプリプレグに使用される繊維基材としては、厚みが5~100μmであり、厚みが5~100μmのガラスクロスが特に好適に用いられる。厚みが5~100μmのガラスクロスを用いることで任意に折り曲げ可能な印刷回路板を得ることができ、製造プロセス上での温度、吸湿等に伴う寸法変化を小さくすることが可能となる。

【0047】

プリプレグの製造条件等は特に制限するものではないが、樹脂組成物のワニスに使用した溶剤が80重量%以上揮発していることが好ましい。このため、製造方法や乾燥条件等も制限はなく、乾燥時の温度は80℃~180℃、時間はワニスのゲル化時間との兼ね合いで特に制限はない。また、ワニスの含浸量は、ワニスの樹脂固形分と繊維基材の総量に対して、ワニスの樹脂固形分が30~80重量%になるようにすることが好ましい。

【0048】

絶縁板、積層板又は金属箔張積層板の製造方法は、例えば次の通りである。本発明におけるプリプレグ又はそれを複数枚積層した積層体に、必要に応じてその片面又は両面に金属箔を重ね、通常150~280℃、好ましくは180℃~250℃の範囲の温度で、通常0.5~20MPa、好ましくは1~8MPaの範囲の圧力で、加熱加圧成形することにより絶縁板、積層板又は金属箔張積層板を製造することができる。金属箔を使用して金属箔張積層板とすることにより、これに回路加工を施して印刷回路板とすることができる。

。

【0049】

本発明に用いられる金属箔は、銅箔やアルミニウム箔が一般的に用いられ、通常積層板に用いられている5~200μmのものを使用できるが、銅箔が好ましい。また、ニッケル、ニッケルーリン、ニッケルスズ合金、ニッケル鉄合金、鉛、鉛スズ合金等を中間層とし、この両面に0.5~15μmの銅層と10~300μmの銅層を設けた3層構造の複合箔あるいはアルミニウムと銅箔を複合した2層構造複合箔を用いることができる。

。

【実施例】

【0050】

以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(合成例 1)

環流冷却器を連結したコック付き 25 ml の水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた 1 リットルのセパラブルフラスコに芳香族環を 2 個以上有するジアミンとして DDS (ジアミノジフェニルスルホン) 12.4 g (0.05 mol)、シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイル KF-8010 (信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量 430) 51.6 g (0.06 mol)、ジェファミン D2000 (サンテクノケミカル社製商品名、アミン当量 1000) 72.0 g (0.036 mol)、ワンダミン (新日本理化株式会社製商品名) 11.34 g (0.054 mol)、TMA (無水トリメリット酸) 80.68 g (0.42 mol) を非プロトン性極性溶媒として NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 612 g を仕込み、80℃で 30 分間攪拌した。そして水と共沸可能な芳香族炭化水素としてトルエン 150 ml を投入してから温度を上げ約 160℃で 2 時間環流させた。水分定量受器に水が約 7.2 ml 以上たまっていること、水の留出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている留出液を除去しながら、約 190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温 (25℃) に戻し、芳香族ジイソシアネートとして MDI (4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート) 60.1 g (0.24 mol) を投入し、190℃で 2 時間反応させた。反応終了後、一般式 (1) の構造を一部に有するシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の NMP 溶液を得た。

【0051】

(合成例 2)

環流冷却器を連結したコック付き 25 ml の水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた 1 リットルのセパラブルフラスコに芳香族環を 2 個以上有するジアミンとして BAPP (2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン) 24.63 g (0.06 mol)、シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイル KF8010 (信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量 445) 124.6 g (0.14 mol)、TMA (無水トリメリット酸) 80.68 g (0.42 mol) を非プロトン性極性溶媒として NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 539 g を仕込み、80℃で 30 分間攪拌した。そして水と共沸可能な芳香族炭化水素としてトルエン 150 ml を投入してから温度を上げ約 160℃で 2 時間環流させた。水分定量受器に水が約 7.2 ml 以上たまっていること、水の留出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている留出液を除去しながら、約 190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温 (25℃) に戻し、芳香族ジイソシアネートとして MDI (4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート) 60.07 g (0.24 mol) を投入し、190℃で 2 時間反応させた。反応終了後、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の NMP 溶液を得た。

【0052】

(実施例 1)

合成例 1 のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の NMP 溶液 218.75 g (樹脂固形分 32 重量%) と (b) 熱硬化性樹脂として NC3000 (エポキシ樹脂、日本化薬株式会社製商品名) 60.0 g (樹脂固形分 50 重量%のジメチルアセトアミド溶液)、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.3 g、(c) ヒンダードフェノール系酸化防止剤として 4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) 0.5 g を配合し、樹脂が均一になるまで約 1 時間攪拌した後、リン含有フィラーとして OP930 (クラリアント社製商品名) 20 g をメチルエチルケトン 40 g でスラリー状にして加えさらに 1 時間攪拌したのち脱泡のため 24 時間、室温 (25℃) で静置して樹脂組成物ワニスとした。

【0053】

(実施例 2)

合成例 1 のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の NMP 溶液 218.75 g (樹脂固形分 32 重量%) と (b) 熱硬化性樹脂として DER331L (エポキシ樹脂、ダウケミ

カル株式会社製商品名) 60.0 g (樹脂固形分 50 重量%のジメチルアセトアミド溶液)、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.3 g、(c) ヒンダードフェノール系酸化防止剤として 1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン 0.5 g を配合し、樹脂が均一になるまで約 1 時間攪拌した後、リン含有フィルターとして OP930 (クラリアント社製商品名) 15 g をメチルエチルケトン 30 g でスラリー状にして加えさらに 1 時間攪拌したのち脱泡のため 24 時間、室温 (25℃) で静置して樹脂組成物ワニスとした。

【0054】

(実施例 3)

合成例 1 のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の NMP 溶液 218.75 g (樹脂固形分 32 重量%) と (b) 熱硬化性樹脂として ZX-1548-2 (エポキシ樹脂、東都化成株式会社製商品名) 60.0 g (樹脂固形分 50 重量%のジメチルアセトアミド溶液)、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.3 g、(c) 硫黄有機化合物系酸化防止剤としてジラウリルチオプロピオネート 0.5 g を配合し、樹脂が均一になるまで約 1 時間攪拌した後、リン含有フィルターとして OP930 (クラリアント社製商品名) 20 g をメチルエチルケトン 40 g でスラリー状にして加えさらに 1 時間攪拌したのち脱泡のため 24 時間、室温 (25℃) で静置して樹脂組成物ワニスとした。

【0055】

(実施例 4)

合成例 1 のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂を、合成例 2 のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の NMP 溶液 200.0 g (樹脂固形分 35 重量%) に変更した以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物ワニスを製造した。

【0056】

(実施例 5)

合成例 1 のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂を、合成例 2 のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の NMP 溶液 200.0 g (樹脂固形分 35 重量%) に変更した以外は実施例 2 と同様にして樹脂組成物ワニスを製造した。

【0057】

(比較例 1)

(c) ヒンダードフェノール系酸化防止剤である 4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) を配合しなかった以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物ワニスを製造した。

【0058】

(比較例 2)

(c) ヒンダードフェノール系酸化防止剤である 1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタンを配合しなかった以外は実施例 2 と同様にして樹脂組成物ワニスを製造した。

【0059】

(比較例 3)

(c) 硫黄有機化合物系酸化防止剤であるジラウリルチオプロピオネートを配合しなかった以外は実施例 3 と同様にして樹脂組成物ワニスを製造した。

【0060】

(比較例 4)

(c) ヒンダードフェノール系酸化防止剤である 4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) を配合しなかった以外は実施例 4 と同様にして樹脂組成物ワニスを製造した。

【0061】

(比較例 5)

(c) ヒンダードフェノール系酸化防止剤である 1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタンを配合しなかった以外は実施例 5 と同様

にして樹脂組成物ワニスを製造した。

【0062】

(プリプレグ及び両面銅張積層板の作製)

実施例1～5及び比較例1～5で作製した樹脂組成物ワニスを厚さ0.028mmのガラスクロス(旭シュエーベル株式会社製商品名1037)に含浸後、150℃で15分加熱、乾燥して樹脂固形分70重量%のプリプレグを得た。このプリプレグ1枚の両側に厚さ12μmの電解銅箔(古河電工株式会社製商品名F2-WS-12)を接着面がプリプレグと合わさるようにして重ね、230℃、90分、4.0MPaのプレス条件で両面銅張積層板を作製した。また、このプリプレグを8枚重ねて、両側に厚さ12μmの電解銅箔(古河電工株式会社製商品名F2-WS-12)を接着面がプリプレグと合わさるようにして重ね、230℃、90分、4.0MPaのプレス条件で両面銅張積層板を作製した。なおプリプレグ1枚で作製した両面銅張積層板で下記(1)～(4)の評価を行った。またプリプレグ8枚で作製した両面銅張積層板で下記(5)、(6)の評価を行った。

【0063】

(評価項目)

(1) 得られた両面銅張積層板の銅箔引き剥がし強さを測定した。

(2) 260℃及び300℃のはんだ浴に浸漬し、ふくれ、剥がれ等の異常が発生するまでの時間を測定した。

(3) 銅箔をエッチングにより除去した積層板を折り曲げ、可とう性を評価した。○：破断なし、△：やや破断あり、×：破断あり。

(4) 難燃性の評価は、UL-94のVTM試験で行った。両面銅張積層板の銅をエッチングにより除去した後、長さ200mm、幅50mmに切り取り、直径12.7mmのマンドレルに巻き付けて一端から125mmの位置をテープで固定して筒状にし、マンドレルを引き抜いて作製する。その後、垂直にして試料の上端をスプリングで閉じて固定し下端をメタンガスのバーナーにより20mmの青い炎により3秒間接炎して、燃焼距離を測定した。燃焼距離100mm以下を、難燃性VTM-0とした。

(5) 両面銅張積層板を回路加工しデジッチェーンパターンの試験片を作製した。各試験片を-65℃/30分、125℃/30分を1サイクルとする熱衝撃試験を1000サイクル行い、抵抗値変化を測定した。OK：抵抗値変化10%以内、NG：抵抗値変化10%超。

(6) 両面銅張積層板に回路加工を施し、マイグレーション試験を行った。スルーホール穴あけは0.9mm径のドリルを用いて回転数6000rpm、送り速度1.800mm/minの条件で行った。穴壁間隔は350μmとし、各試料について400穴(スルーホール/スルーホール間200ヶ所)の絶縁抵抗を経時的に測定した。試験条件は、85℃/90%RH雰囲気中100V印加して行い、スルーホール/スルーホール間に導通破壊が発生するまでの日数を測定した。また、絶縁抵抗の測定は100V/1分で行い、10の8乗Ω未満になった時点を導通破壊と判定した。各評価結果を表1に示した。

【0064】

【表1】

項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
導通破壊までの日数	日	>60	>60	>60	>60	>60	30	7	10	35	11
銅箔引き剥がし強さ	kN/m	1.1	0.9	1.0	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
260℃はんだ耐熱性	秒	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300
300℃はんだ耐熱性	秒	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300
熱衝撃試験	—	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
可とう性	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
難燃性	—	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0

【0065】

実施例1～5の両面銅張積層板の銅箔引き剥がし強さは、0.8～1.1kN/mと高い値を示し良好であった。また、はんだ耐熱性(260℃はんだ、300℃はんだ)は、いずれの温度でも5分以上、ふくれ、剥がれ等の異常が見られなく良好であった。また、UL94のVTM試験による直径12.7mmの試験片の燃焼距離は100mm以下であり、難燃性は、いずれもVTM-0であった。また熱衝撃試験においても1000サイク

ルで、抵抗値変化10%以内であり、接続信頼性は良好であった。また可とう性に富み任意に折り曲げることが可能であった。また(c)酸化防止剤を配合した実施例1～5は60日を過ぎても導通破壊は発生せず、比較例1～5に比べて高い絶縁特性を示した。なお絶縁抵抗値は、60日経過後で実施例1～5では、10の11乗 Ω 以上であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属マイグレーションが起こりにくく耐電食性に優れ、また寸法安定性、難燃性、耐熱性に優れ、印刷回路板としたときに折り曲げ可能で電子機器の筐体内に高密度に収納可能な印刷回路板及び該印刷回路板を与えるプリプレグ及び金属箔張積層板を提供する。

【解決手段】 樹脂組成物を、厚みが $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の繊維基材に含浸してなるプリプレグであって、樹脂組成物が、(a) ポリアミドイミド樹脂と、(b) 熱硬化性樹脂と、(c) ヒンダードフェノール系酸化防止剤又は硫黄有機化合物系酸化防止剤と、を含む樹脂組成物であるプリプレグ。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 8 6 6 3 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 5 5]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 7 月 2 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

氏 名

日立化成工業株式会社